




FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER

Patent number: JP59166516
Publication date: 1984-09-19
Inventor: NAKAGAWA SHINICHI; NAKAGAWA TSUNEO;
AMANO TOSHIHIKO; OOMORI MITSUGU;
YAMAGUCHI SADAMITSU; ASANO KOUZOU
Applicant: DAIKIN IND LTD
Classification:
- **international:** C08F214/26
- **european:**
Application number: JP19830015592 19830201
Priority number(s): JP19830015592 19830201

Also published as:

 EP0117450 (A1)
 US4587316 (A1)
 EP0117450 (B1)

Abstract not available for JP59166516

Abstract of corresponding document: **US4587316**

A fluorine-containing copolymer comprising monomeric units of (a) tetrafluoroethylene, (b) 8 to 15% by weight of hexafluoropropene on the basis of the weight of the copolymer, and (c) 0.2 to 2% by weight of a fluoroalkyl vinyl ether of the formula: $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_2\text{X}$ (I) wherein X is hydrogen or fluorine, and n is an integer of 3 to 9 on the basis of the weight of the copolymer, which has improved stress crack resistance, and flex resistance as well as good moldability.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

JP59166516

Publication Title:

Fluorine-containing copolymers and films thereof

Abstract:

A fluorine-containing copolymer comprising monomeric units of (a) tetrafluoroethylene, (b) 8 to 15% by weight of hexafluoropropene on the basis of the weight of the copolymer, and (c) 0.2 to 2% by weight of a fluoroalkyl vinyl ether of the formula: $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_2\text{X}$ (I) wherein X is hydrogen or fluorine, and n is an integer of 3 to 9 on the basis of the weight of the copolymer, which has improved stress crack resistance, and flex resistance as well as good moldability.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Patent Logistics, LLC

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—166516

⑤Int. Cl.³
C 08 F 214/26
// (C 08 F 214/26
214/28
216/14)

識別記号

庁内整理番号
7349—4 J

⑬公開 昭和59年(1984)9月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭含フッ素共重合体

①特 願 昭58—15592
②出 願 昭58(1983)2月1日
⑦発 明 者 中川深一
生駒市鹿の台北2—9—4
⑦発 明 者 中川恒夫
茨木市山手台5丁目10番11号
⑦発 明 者 天野俊彦
門真市北巢本15—3

⑦発 明 者 大森已継
摂津市一津屋2丁目21—21
⑦発 明 者 山口貞充
吹田市山田南29—2—617
⑦発 明 者 浅野興三
茨木市北春日丘4丁目5番13号
①出 願 人 ダイキン工業株式会社
大阪市北区梅田1丁目12番39号
新阪急ビル
⑦代 理 人 弁理士 青山葆 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

含フッ素共重合体

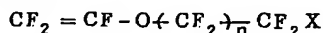
2. 特許請求の範囲

1.(a)テトラフルオロエチレン

(b)共重合体重量に基づき8～15重量%のヘキサフルオロプロペン、および

(c)共重合体重量に基づいて0.2～2重量%の

一般式：



[式中、Xはフッ素または水素、およびnは8～9の数を表わす。]

で示されるフルオロアルキルビニルエーテルを共重合単位として成ることを特徴とする含フッ素共重合体。

2.ヘキサフルオロプロペン9～13重量%およびフルオロアルキルビニルエーテル0.8～1.5重量%である特許請求の範囲第1項記載の含フッ素共重合体。

3.一般式中のnが8～7である特許請求の範囲

第1項または第2項記載の含フッ素共重合体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、含フッ素共重合体に関し、更に詳しくは、溶融成形性がすぐれ、しかも耐ストレスクラック性および曲げ寿命が改良されたテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロペン/特定のフルオロアルキルビニルエーテル共重合体に関する。

従来、テトラフルオロエチレン(以下、TFEという。)とヘキサフルオロプロペン(以下、HFPという。)の共重合体(以下、FEP共重合体という。)は、溶融押出し可能なフッ素樹脂として知られている(米国特許第2,549,935号および第2,598,283号参照)。しかし、FEP共重合体は、耐熱性、耐候性、耐化学薬品性については優れているが、耐ストレスクラック性が劣る。これを補うためには溶融粘度を大きくする必要があるが、溶融粘度を大きくすると溶融成形性が劣るので著しく不利である。

この様なFEP共重合体の欠点を改良するため

トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、パーフルオロシクロブタン、HFPダイマーなどのハロゲン化炭化水素、ベンゼン、ジフェニル、シクロヘキサン、水、酢酸、アセトニトリルなどが例示される。

共重合反応は、通常、ラジカル重合反応において用いられる連鎖移動剤（たとえばイソパラフィン、四塩化炭素、マロン酸ジエチル、メルカプタン、ジエチルエーテル、アルコールなど）を添加することにより好ましく実施することができる。さらに、必要に応じて安定剤（たとえばメチルセルロース、ポリビニルアルコールなど）、pH調整剤（たとえばリン酸-リン酸塩、ホウ酸-ホウ酸塩などの緩衝剤）を用いることもできる。

その他の重合条件、たとえば反応温度、反応圧力は、特に制限されることなく、TFEとHFPの共重合に際して従来採用されてきた条件をそのまま適用することができる。通常、反応温度とし

(7)

およびHFPの含有量は、3.50°Cで加熱成形した厚さ0.040±0.005mmのフィルムを用いて赤外線吸収スペクトルを測定し、算出した（赤外線吸収スペクトル測定器として島津製作所製IR-440使用）。

共重合体中のフルオロアルキルビニルエーテル、たとえば、 $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_n\text{-O-CF=CF}_2$ （以下、n-3VEという。）に基づく特性吸収は 895 cm^{-1} に現われ、その含有量は、上記フィルムの赤外線吸収スペクトル測定から 895 cm^{-1} の波数における吸光度と 2350 cm^{-1} の波数における吸光度を求め、下式に基づいて算出した。

$$n-3\text{VE (重量\%)} = 1.7 \frac{D_{895\text{ cm}^{-1}}}{D_{2350\text{ cm}^{-1}}}$$

（ここで、 $D_{895\text{ cm}^{-1}}$ は 895 cm^{-1} の波数の吸光度、 $D_{2350\text{ cm}^{-1}}$ は 2350 cm^{-1} の波数の吸光度である。）

HFPの含有量は、同様にして 980 cm^{-1} の波数の吸光度から下式に基づいて算出した。

(9)

では10~50°C、好ましくは20~40°C、より好ましくは室温付近の温度が採用され、反応圧力としては5~25 kg/cm²G、通常単量体の自生圧力が採用される。

各単量体の割合は、HFP 8~15重量%、フルオロアルキルビニルエーテル(I) 0.2~2重量%および残りのTFEであり、好ましくはHFP 9~13重量%、フルオロアルキルビニルエーテル(I) 0.3~1.5重量%および残りのTFEである。フルオロアルキルビニルエーテルの割合が0.2重量%以下では目的とする耐ストレスクラック性が改良されず、FEF共重合体の前記問題を解決することができない。また、2重量%以上になると経済的に不利益となり好ましくない。

次に実施例、比較例および応用例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

なお、実施例および比較例に示す共重合体の物性値は、以下の測定方法により測定した。

(a) 共重合体組成

共重合体中のフルオロアルキルビニルエーテル

(8)

$$\text{HFP (重量\%)} = 3.2 \times \frac{D_{980\text{ cm}^{-1}}}{D_{2350\text{ cm}^{-1}}}$$

(b) 比溶解粘度

島津製作所製高化式フローテスターを用い、共重合体を内径1.3mmのシリンダーに装填し、温度380°Cで5分間保つた後、7kgのピストン荷重下に内径2.1mm、長さ8mmのオリフィスを通して押し出し、このときの押出速度（g/分）で53150を割つた値を比溶解粘度として求めた。

(c) 融点

パーキンエルマー製DSC II型を用い、昇温速度10°C/分で室温から昇温し、融解曲線の最大値を融点とした。

(d) MIT曲げ寿命

ASTM D-2176-68 Tに記載された標準MIT折り曲げ耐久試験機を使用して曲げ寿命を測定した。測定は厚さ約0.20~0.23mmの水急冷フィルムを用いて行なつた。長さ約90mm、幅約12.7mmの試験片を曲げ試験機のフゴに締結し、1.25kgの荷重下に位置させた。MIT曲げ

(10)

試験機により、フィルムを左方 135° ずつの角度で約175サイクル/分の速度で折り曲げる。破損までのサイクル数をこの機械のカウンターに記録する。各試料について2回測定を行い、平均値を試料のMIT曲げ寿命として採用した。測定値が25%より大きく異なる場合、MIT曲げ寿命の第3回目の測定値を得て、これらの3回の測定値のすべての平均値を試料の曲げ寿命として採用した。

実施例 1

水30部(重量部、以下同じ)を収容できる攪拌機付ガラスライニングオートクレーブに、脱ミネラル脱空気した純水10部および炭酸水素ナトリウム0.01部を仕込み、内部空間を純窒素ガスで十分置換した後、これを排除し、ここにまず、 $n-3VE$ 0.12部、次いでHFP 10部を圧入した。オートクレーブ内容物の攪拌を開始し、温度を $24^\circ C$ に調節した。次いでTFEを圧入して圧力を $8.3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ にした。ここへ開始剤として、ジ(ω -ヒドロドデカフルオロヘプタノイル)パ

(11)

込み、内部空間を純窒素ガスで十分置換した後、これを排除し、ここにまず $n-3VE$ 1.8部、次いでHFP 145部を圧入した。オートクレーブ内容物の攪拌を開始し、温度を $24^\circ C$ に調節した。次いで、TFEを圧入して圧力を $8.3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ にした。ここへ開始剤としてDHP 0.36部を加えると、反応は直ちに始まった。反応中、TFEを追加圧入してオートクレーブ内の圧力を $8.3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ に保つた。反応開始から3時間後にDHP 0.36部を、さらに8、13、18および23時間後にDHP 0.07部をそれぞれ追加した。また、分子量調節を行うため、反応開始から4、9、15.5および22.5時間後に連鎖移動剤としてメタノール2.6部をそれぞれ添加した。反応を25時間行つた後、未反応単量体および粒状粉末を回収した。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、 $120^\circ C$ で24時間乾燥して共重合体96部を得た。

組成：HFP 9.7重量%、 $n-3VE$ 0.8重量%。融点 $270.5^\circ C$ 。比熔融粘度 1.8×10^4 ポイズ。

(18)

ーオキサイド(以下HFPという。)0.025部を加えると、反応は直ちに始まった。反応中、TFEを追加圧入してオートクレーブ内の圧力を $8.3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ に保つた。反応開始から8時間後にDHP 0.025部、8、13および18時間後にDHP 0.005部をそれぞれ追加した。また、分子量調節を行うため、反応開始から3、5、9および14時間後に連鎖移動剤としてメタノール0.16部をそれぞれ添加した。反応を21時間行つた後、未反応単量体および粒状粉末を回収した。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、 $120^\circ C$ で24時間乾燥して共重合体9.2部を得た。

組成：HFP 10.3重量%、 $n-3VE$ 0.8重量%。融点 $272^\circ C$ 。比熔融粘度 2.5×10^4 ポイズ。MIT曲げ寿命5250回。

実施例 2

水800部を収容できる攪拌機付ガラスライニングオートクレーブに、脱ミネラル脱空気した純水145部および炭酸水素ナトリウム0.1部を仕

(12)

ズ。MIT曲げ寿命5010回。

実施例 3

$n-3VE$ の代りに $CF_2=CF-O-CF_2-CF_3$ (以下、 $n-7VE$ という。)0.12部を用い、反応時間を19時間とする以外は実施例1と同様の手順を繰り返して共重合体9.1部を得た。融点 $269^\circ C$ 。比熔融粘度 2.8×10^4 ポイズ。MIT曲げ寿命6530回。

比較例 1

パーフルオロビニルエーテルを添加せず、圧力を $8.4 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ とし、開始剤としてDHP 0.014部を反応開始時および3時間後に、DHP 0.003部を反応開始から8、13および18時間後に添加し、反応開始から5、10および15時間後にメタノール0.12部を添加する以外は実施例1と同様の手順を繰り返して共重合体6部を得た。

組成：HFP 11.5重量%。融点 $271^\circ C$ 。比熔融粘度 7.7×10^4 ポイズ。

比較例 2

水1000部を収容できる攪拌機付ガラス製オ

(14)

オートクレーブに、脱ミネラル脱空気した純水 260 部およびメタノール 40 部を添加し、内部空間を純窒素ガスで十分置換した後、これを排除し、ここにまず $n-3VE$ 4.1 部、次いで 1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン 130 部および HFP 130 部を圧入した。オートクレーブ内容物の攪拌を開始し、温度を $25^{\circ}C$ に調節した。次いで TFE を圧入して圧力を $8.0 \text{ kg/cm}^2 G$ にした。ここへ重合開始剤として DHP 0.57 部を加えると、反応は直ちに始まった。反応中、圧力の降下に応じて TFE を追加圧入し、オートクレーブ内の圧力を $8.0 \sim 7.5 \text{ kg/cm}^2 G$ に保った。反応を 3.2 時間行つた後、未反応単量体および粒状粉末を回収した。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、 $120^{\circ}C$ で 24 時間乾燥して共重合体 55.6 部を得た。

組成： HFP 5.2 重量％、 $n-3VE$ 1.3 重量％。融点 $297^{\circ}C$ 。比熔融粘度 2.4×10^4 ポイズ。 MIT 曲げ寿命 52 回。

応用例

(15)

$$\text{引落し比} = \frac{D_d^2 - D_g^2}{D_{cw}^2 - D_w^2}$$

D_d = 開口ダイの内径 (mm)

D_g = チップの外径 (mm)

D_{cw} = 被覆電線の外径 (mm)

D_w = 芯線の外径 (mm)

被覆速度の評価

押出速度を増加させ、熔融共重合体のチップ接触面にメルトフラクチャーを生じない押出速度で被覆外径 1.0 mm となる様に引取りを行う。その時の引取り速度を電線被覆速度 (m/分) とする。

電線巻き付けクラック試験

被覆電線を長さ 120 mm に切断し、直径 1.4 mm、2.0 mm、3.0 mm のマンドレルに 5 回巻き付け、電気炉オープン中、 $280^{\circ}C$ で 15 時間加熱した後取り出し、30 分間空気中で放冷する。巻きを解いた後、前の巻き付け方向と逆の方向に再度巻き付け、同上のオープン中に $280^{\circ}C$ で 15 時間加熱した後取り出し、空気中で放冷した。巻きを解いて被覆電線外面のクラックの有無を観察する。

(17)

上記実施例および比較例で得られた共重合体を溶融して直径約 3.0 mm、長さ約 8.0 mm のペレットに成形し、下記の条件で電線被覆押出機により電線 (直径 0.7 mm) を肉厚 0.15 mm で被覆し、最高被覆速度および被覆電線の物性を測定した。

電線被覆押出機

シリンダー径 30 mm

スクリュウ L/D 22

圧縮比 2.85

開口ダイの内径/チップの外径 1.0 mm/7 mm

シリンダーの温度

後部 $350^{\circ}C$

中部 $370^{\circ}C$

前部 $380^{\circ}C$

ダイノズル温度 $400^{\circ}C$

ダイヘッド温度 $390^{\circ}C$

ダイネック温度 $380^{\circ}C$

引落し比 100

なお、引落し比は、次式により求めた：

(16)

結果を第 1 表および第 2 表に示す。

第 1 表

共重合体	最高被覆速度 (m/分)	引張強さ	
		T. S. (kg/mm^2)	ϵL (%)
実施例 1	60	2.21	478
" 2	75	2.24	452
比較例 1	20	2.18	424
" 2	(共重合体がもろくて被覆不可)		

第 2 表

共重合体	クラック発生試料数/試験試料数		
	1.4 mm	2.0 mm	3.0 mm
実施例 1	5/5	0/5	0/5
" 2	5/5	2/5	0/5
比較例 1	5/5	5/5	5/5
" 2	(被覆不可)		

特許出願人 ダイキン工業株式会社

代理人 井理士 青山 稔 (外 2 名)

(18)

手続補正書

昭和59年4月17日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第 015592 号



2. 発明の名称

含フッ素共重合体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区西1丁目12番39号 新阪急ビル

名称 (285) ダイキン工業株式会社

代表者 山 田 稔

4. 代理人

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内

氏名 弁理士(6214) 青 山 稔 ほか2名



5. 補正命令の日付 (自発)

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



と訂正。

(5) 18頁第2表比較例2の列、「(被覆不可)

」を

「(共重合体かもしろくて均一な被覆不可)

測定不可

と訂正。

以 上

7. 補正の内容

明細書の発明の詳細な説明の欄中、次の箇所を補正します。

(1) 16頁末5行、「400℃」とあるを「380℃」と訂正。

(2) 16頁末3行、「380℃」とあるを「400℃」と訂正。

(3) 17頁1行、「C_w2」とあるを「D_w2」と訂正。

(4) 18頁第1表を

共重合体	最高被覆速度 (m/分)	引張強さ	
		T. S. (Kg/cm ²)	E.L. (%)
実施例1	60	2.21	478
" 2	75	2.24	452
比較例1	20	2.18	424
" 2	(共重合体かもしろくて均一な被覆不可)		
	変動して 測定不可	被覆物がもしろくて測定不可	

(2)

(3)

JP62-192411

2. Scope of claims for the patent

1. A ternary perfluorinated copolymer composition
which comprises
 - a) tetrafluoroethylene,
 - b) 9 to 17 % by weight of hexafluoropropylene, and
 - c) 0.2 to 2 % by weight of perfluoro(propylvinylether).